

AK  
(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AK

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004359760 A**

(43) Date of publication of application: **24.12.04**

(51) Int. Cl.

**C08G 18/65**  
**B65D 53/06**  
**C08G 18/42**

(21) Application number: **2003158145**

(22) Date of filing: **03.08.03**

(71) Applicant: **TOYO SEIKAN KAISHA**  
**LTDJAPAN CROWN CORK CO**  
**LTD**

(72) Inventor: **MORIGA TOSHINORI**  
**AOYAMA NAOKI**  
**ODAJIMA SHINJI**

**(54) SEALING MATERIAL FOR LID AND LID USING**  
**THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane-based sealing material for a lid that is not plasticized by an alcohol and water even in the case of application to alcohol-containing contents and effectively prevents reduction in material strength and a lid to which the sealing material is applied.

SOLUTION: In the sealing material for a lid comprising an aliphatic polyisocyanate component and a polyol component, the sealing material comprises the polyol component composed of only (A) a polytetramethylene ether glycol and (B) a trihydric or polyhydric polyol in the weight ratio of the component A: the component B of 80:20-97:3.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359760

(P2004-359760A)

(43) 公開日 平成16年12月24日 (2004.12.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/05	C O 8 G 18/65	3 E O 8 4
B 6 5 D 53/06	B 6 5 D 53/06	4 J O 3 4
C O 8 G 18/42	C O 8 G 18/42	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-158145 (P2003-158145)	(71) 出願人	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号
(22) 出願日	平成15年6月3日 (2003.6.3)	(71) 出願人	000228442 日本クラウンコルク株式会社 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号
		(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
		(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
		(72) 発明者	森賀 俊典 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓋用密封材及びそれを用いた蓋

## (57) 【要約】

【課題】 アルコール分を含有する内容物に適用された場合にも、アルコールや水により可塑化されることがなく、材料強度の低下が有効に防止されたポリウレタン系蓋用密封材及びかかる密封材が適用された蓋を提供するにある。

【解決手段】 脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分とから成る蓋用密封材において、前記ポリオール成分が、(A) ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び(B) 3官能以上のポリオールのみから成り、且つ重量比で A : B = 80 : 20 乃至 97 : 3 で配合されていることを特徴とする蓋用密封材。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分とから成る蓋用密封材において、前記ポリオール成分が、(A) ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び(B) 3官能以上のポリオールのみから成り、且つ重量比でA : B = 80 : 20乃至97 : 3で配合されていることを特徴とする蓋用密封材。

## 【請求項 2】

脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分とから成る蓋用密封材において、前記ポリオール成分が(A) ポリテトラメチレンエーテルグリコール、(B) 3官能以上のポリオール及び(C) 2官能ポリエステルポリオールのみから成り、且つポリテトラメチレンエーテルグリコールと3官能以上のポリオールが重量比でA : B = 80 : 20乃至97 : 3で配合されていると共に、2官能ポリエステルポリオールがポリテトラメチレンエーテルグリコール100重量部に対し0乃至50重量部で配合されていることを特徴とする蓋用密封材。

## 【請求項 3】

前記脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分が重量比で20 : 80乃至50 : 50の割合で配合されている請求項1又は2記載の蓋用密封材。

## 【請求項 4】

請求項1乃至3の何れかに記載の蓋用密封材が内面に施されている蓋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタン系蓋用密封材に関し、より詳細には、特定のポリオール成分を用いることにより、耐アルコール性が顕著に向上された蓋用密封材に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

キャップには、その密封性を確保するために、少なくとも容器口部が当接する部分にガスケット等の密封材が形成されており、従来のキャップにおいては、適度な弾性を有すると共に加工性に優れていることから、塩化ビニルのプラスチックから成る密封材が広く使用されている。

## 【0003】

しかしながら、塩化ビニルは、昨今問題になっているダイオキシンの原因となる物質であり、またその加工にはジオクチルフタレート等の人体に有害な可塑剤を多量に利用する場合があります、特に食品用途に使用されるキャップにおいては、その使用を回避することが望まれている。

## 【0004】

塩化ビニル以外にも、適度な弾性を有し、優れた機械的強度、耐磨耗性等を有するポリウレタンエラストマーを容器蓋の密封材に使用することが知られており、このポリウレタンエラストマーにおいては、芳香族系イソシアネートが用いられている(例えば、特許文献1)。

## 【0005】

しかしながら、上記ポリウレタンエラストマーのように、芳香族系イソシアネートを用いたポリウレタンエラストマーは機械的強度には優れるものの、密封材として要求される低い硬度のエラストマー、具体的にはJIS A硬度が75以下のものを得ようとするとき機械的物性が悪化し、また芳香族系イソシアネートが経時により着色するため、無黄変の成形品を得ることができなかった。

このような問題を解決すべく本発明者等は、脂肪族系イソシアネート成分及び特定のポリオール成分を用いたポリウレタンエラストマーを用いた蓋用密封材を提案した(特許文献2)。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開昭61-9481号公報

## 【特許文献2】

特開2002-193315号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の無黄変のポリウレタンエラストマーから成る蓋用密封材においては、アルコールを含有する飲料等に適用された場合に、アルコールや水分を吸収して可塑化し、材料強度が低下するということがわかった。

従って本発明の目的は、アルコール分を含有する内容物に適用された場合にも、アルコールや水により可塑化されることがなく、材料強度の低下が有効に防止されたポリウレタン系蓋用密封材及びかかる密封材が適用された蓋を提供するにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分とから成る蓋用密封材において、前記ポリオール成分が、(A) ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び(B) 3官能以上のポリオールのみから成り、且つ重量比でA : B = 80 : 20乃至97 : 3で配合されていることを特徴とする蓋用密封材が提供される。

本発明によればまた、脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分とから成る蓋用密封材において、前記ポリオール成分が、(A) ポリテトラメチレンエーテルグリコール、(B) 3官能以上のポリオール及び(C) 2官能ポリエステルポリオールのみから成り、且つポリテトラメチレンエーテルグリコールと多官能ポリオールが重量比でA : B = 80 : 20乃至97 : 3で配合されていると共に、2官能ポリエステルポリオールがポリテトラメチレンエーテルグリコール100重量部に対し0乃至50重量部で配合されていることを特徴とする蓋用密封材が提供される。

本発明の蓋用密封材においては、脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分が20 : 80乃至50 : 50の割合で配合されていることが好適である。

また本発明によれば、上記蓋用密封材が内面に施されて成る蓋が提供される。

## 【0009】

## 【発明の実施形態】

ポリウレタンエラストマーは人体に対する生体適合性に優れた高分子素材であり、前述したような問題となる物質を含有することなく、優れた安全性及び環境性を有している。しかも密封材として必要な密封性、耐久性、機械的強度を発現することが可能であるが、前述した通り、脂肪族系イソシアネート及び特定のポリオールから成る無黄変のポリウレタンエラストマーにおいては、アルコールや水を吸着して材料硬度が低下するという欠点がある。

## 【0010】

本発明は、上記無黄変のポリウレタンエラストマーのかかる欠点を解決すべくなされたものであり、脂肪族系ポリイソシアネート成分及びポリオール成分から成るポリウレタンエラストマーのポリオール成分として、ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び3官能以上のポリオール、更に必要によりポリエステルポリオールから成る特定のポリオールの組み合わせを用いることにより、アルコールや水を吸収しても可塑化することがなく、材料強度の低下を有効に防止することが可能になったのである。

## 【0011】

本発明の蓋用密封材において、ポリオール成分の主成分として用いる、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、PTMGということがある）は結晶性が大きく、耐加水分解性に優れているため、アルコールや水が吸収されてもあまり影響を受けず、密封材の材料強度の低下を有効に抑制することが可能となる。

すなわち、アルコールや水を吸収してポリウレタンエラストマーが可塑化されるのは、アルコールや水が可塑剂的に作用してその結晶性が阻害されるためと考えられるが、PTM

10

20

30

40

50

Gは結晶性に優れているため、アルコールや水によって可塑化されることがなく、圧縮永久歪みや、硬度及び引っ張り強度等の密封材に要求される基本的な物性を維持することが可能となるのである。

また3官能以上のポリオールは、ポリウレタンエラストマーに架橋構造を導入し得るものであり、得られる密封材に適度な硬度を与えると共に、ポリウレタンエラストマーの材料強度を向上させることが可能となる。

更に2官能ポリエステルポリオールを配合することによって、ポリオール成分の主成分として用いられるPTMGの結晶性に起因する、経時に伴う硬度の上昇を緩和することができ、長期にわたって密封材として必要な柔軟性を付与することが可能となるのである。

#### 【0012】

本発明においては、上記PTMG及び3官能以上のポリオール、及び2官能ポリエステルポリオールを上記範囲で含有することも重要である。

すなわち、PTMGは結晶性が大きいため、上記範囲よりも多いと硬度が高くなりすぎ、特に経時により更に硬化するため、密封性を確保するための適度な柔軟性が失われることになる。その一方上記範囲よりも少なくともアルコールや水による材料強度の低下を抑制することが困難になる。また3官能以上のポリオールが上記範囲よりも多い場合には架橋が進みすぎることに伴って硬度が高くなりすぎ、その一方上記範囲よりも少なくとも、得られるポリウレタンエラストマーが圧縮永久歪みが大きくなりすぎ、耐久性に劣るようになってしまう。更に、2官能ポリエステルポリオールが上記範囲よりも多い場合には、得られるポリウレタンエラストマーが、アルコールや水の吸収によって可塑化されて材料強度が劣るようになる。

#### 【0013】

このことは後述する実施例の結果からも明らかである。PTMG及び3官能以上のポリオールの量が上記範囲にある密封材、さらに2官能ポリエステルポリオールを所定量で含有する密封材においては、アルコールを含有する内容物に適用しても、内容物充填前後において基本的な物性が変化しておらず、材料強度の低下が有効に防止されており、密封材に要求される性能に優れている（実施例1～4）。

これに対して、PTMGの量が上記範囲よりも多く、3官能以上のポリオールの量が上記範囲よりも少ない場合には、硬度が高くなりすぎ柔軟性に欠けており（比較例1）、またPTMGの量が上記範囲よりも少なく、3官能以上のポリオールの量のみの場合は上記範囲よりも多い場合には、伸びが低下し、硬度が上昇して密封材としての性能が劣るようになる（比較例4）。また2官能ポリエステルポリオールを上記範囲よりも多く配合すると、アルコールや水を吸収した場合に材料強度が低下するようになる（比較例3）。更に2官能ポリエステルポリオールに代えて、例えば、1,4-ブタンジオールが含有されている場合には、経時による硬度上昇が発生し、密封性が劣る結果となる（比較例2）。

#### 【0014】

（脂肪族系ポリイソシアネート成分）

本発明の脂肪族系ポリイソシアネート成分に用いられる脂肪族系及び／又は脂環式系イソシアネートとしては、水素添加した芳香族系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。これらのうちで、HDI及び／又はIPDIが好ましい。

本発明の脂肪族系ポリイソシアネートは、上記脂肪族系及び／又は脂環式系イソシアネートをそのまま使用することもできるが、脂肪族系及び／又は脂環式系イソシアネートイソシアネートを変性したものを用いることもできる。

#### 【0015】

脂肪族系ポリイソシアネート成分を形成するための変性方法としては、脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートの、二量化反応（ウレトジオン結合の生成又はそれに続くカルボジイミド結合の生成）、三量化反応（イソシアヌレート結合の生成）、高重合反応（ウレトニイミン結合などの生成）、また、前記（各）イソシアネートと水、ポリカルボン酸、ポリオール、ポリアミンなどの多官能活性水素基含有化合物とによるウ

10

20

30

40

50

レア化反応、ウレタン化反応、アミド化反応、更に、これらの反応生成物と前記（各）イソシアネートによるアロファネート化反応、ビウレット化反応、また更に、前記（各）イソシアネートとフェノール、モノオールなどの単官能活性水素基含有化合物とによるブロック化反応（マスキング）、また更に、前記（各）イソシアネートと、高分子量のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、グラフトポリオールなどの各種結合、置換基を有する高分子ポリオールとによる高分子化反応、変性化反応などが挙げられる。これらのうち、前記（各）イソシアネートを用いた、二量化反応、三量化反応、高重合反応、ウレタン化反応、ウレア化反応、アミド化反応、アロファネート化反応及び／又はビウレット化反応による変性であることが好ましく、特に、前記（各）イソシアネートを用いた、二量化反応、三量化反応及び／又はウレタン化反応による変性であることが好ましい。

10

#### 【0016】

具体的には、例えば特公昭63-35655号公報に記載の方法のように、HDIに、数平均分子量3000以下、平均官能基数2～3のポリオールを用いて、HDIの全イソシアネート基の15質量%以下をウレタン化させてHDIポリオール付加体を合成し、次いでこのHDIポリオール付加体に対してイソシアヌレート化触媒を0.001～0.25質量%、助触媒を0.5質量%以下添加して、100℃以下で全イソシアネート基の60質量%以下をイソシアヌレート化反応させたものが好適である。

また、例えば、HDI又はIPDIと、低分子ポリオール及び／又は高分子ポリオールとからなるイソシアネート基末端プレポリマーも好適である。

この低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ジメチロールヘプタン、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、これらの化合物にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られる数平均分子量500未満の化合物、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンが挙げられる。高分子ポリオールは、数平均分子量が500以上、好ましくは500～10000のポリオールである。これらの具体例としては、旭硝子(株)製のプレミノール、エクセノール、ライオン社製のアクレイムなどの、ポリプロピレングリコール系ポリエーテルポリオール(PPG)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)、アジペート系ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネート系ポリオールが挙げられる。

20

30

#### 【0017】

本発明における脂肪族系ポリイソシアネート成分がHDIからのイソシアネートである場合、HDIは沸点が低いので、蒸気圧が大きく、臭気もあるので、遊離のHDIは脂肪族系ポリイソシアネート成分中で1質量%以下であるのが好ましい。また、取り扱いの容易さから、常温で液状であることが好ましい。なお本発明において、脂肪族系ポリイソシアネート成分は単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

40

#### 【0018】

脂肪族系ポリイソシアネート成分のイソシアネート基含有量は5～38質量%、特に8～25質量%であることが好ましい。イソシアネート基含有量が5質量%未満のものは、粘度が大きすぎて取り扱い難く、38質量%を超えるものでは、遊離の原料イソシアネートの濃度を1質量%以下に抑えることが実質上困難である。ここでいうイソシアネート基含有量は、ポリオール成分と反応するときのイソシアネート基の含有量であり、常温ではイソシアネート基として活性を示さないが、高温でイソシアネート基を再生する、例えば、水酸基でブロックしたイソシアネート基、イソシアネート基2個が環状に重合したウレトジオン基、及びカルボジイミド基に1個のイソシアネート基が付加したウレトニイミン結

50

合などからのイソシアネート基も含む概念である。但し、水酸基でブロックしたいいわゆるブロックイソシアネートは、ブロック剤の飛散という問題があり、本発明においては好ましくない。脂肪族系イソシアネートの平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーの溶出物量と圧縮永久歪みの点から2～3である。

#### 【0019】

(ポリオール成分)

本発明においては、上記ポリイソシアネートに、(A)ポリテトラメチレンエーテルグリコール、(B)3官能以上のポリオールを必須の成分とし、更に必要により(C)2官能ポリエステルポリオールを配合して成る特定のポリオール成分を用いることが重要な特徴である。

(A)ポリテトラメチレンエーテルグリコール

ポリオール成分の主成分であるポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)は、数平均分子量が500～2000であることが好ましい。数平均分子量が2000を超えると、PTMGの結晶性が強くなり、取り扱い難くなる。また水酸基価は、50～200(mg KOH/g)の範囲にあることが好ましい。

(B)3官能以上のポリオール

3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン等の低分子ポリオールや、アジペート系ポリエステルトリオール(アジピン酸、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール乃至トリメチロールプロパンからなる3官能ポリエステルポリオール)等の高分子ポリオールを挙げることができる。高分子ポリオールの数平均分子量は300～1000の範囲にあることが好ましい。また水酸基価は200～500(mg KOH/g)の範囲にあることが好ましい。

3官能以上のポリオールでは、低分子ポリオール、高分子ポリオール又はこれらの混合物から成ることができ、低分子ポリオール及び高分子ポリオールはそれぞれ1種又は2種以上の混合物であってもよい。

(C)2官能ポリエステルポリオール

2官能ポリエステルポリオールとしては、アジペート系ポリエステルグリコール、ポリカプロラクトン系ポリエステルグリコール等を挙げることができ、これに限定されないが、数平均分子量が500～2000の範囲、水酸基価が50～200(mg KOH/g)の範囲にあることが好ましい。

#### 【0020】

本発明においては、前述した通り、(A)ポリテトラメチレンエーテルグリコール、(B)3官能以上のポリオールが重量比で、A:B=80:20乃至97:3、特に85:15乃至96:4の割合で含有されていることが好ましい。

また2官能ポリエステルポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール100重量部当たり0乃至50重量部、特に0乃至30重量部の割合で含有されていることが好ましい。

#### 【0021】

(ポリウレタンエラストマー)

本発明において、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させてポリウレタンエラストマーを合成するに際し、脂肪族ポリイソシアネート成分とポリオール成分は、重量比で20:80乃至50:50、特に30:70乃至40:60の割合で使用することが好ましい。

また、ポリイソシアネート成分のNCO基とポリオール成分のOH基は、NCO基量(mmol/g)/OH基量(mmol/g)で1.0から1.3の範囲で使用することが好ましい。

上記範囲よりもポリイソシアネート成分が多い場合には、架橋が進み、エラストマー特性に欠けるようになり、柔軟性(JIS A硬度)や耐久性(圧縮永久歪み)等の密封性能に劣るようになる。

10

20

30

40

50

上記範囲よりもポリイソシアネート成分が少ない場合には、ポリオール成分が残存し、耐久性（圧縮永久歪み）等の密封性能や溶出性に劣るようになる。

本発明におけるポリウレタンエラストマーの合成方法としては、公知のウレタン化反応技術のいずれも使用でき、プレポリマー法、ワンショット法のいずれであってもよい。

#### 【0022】

また、本発明においては、ポリウレタン樹脂に通常併用される、触媒、充填剤、着色剤、酸化防止剤、滑剤、難燃性向上剤、紫外線吸収剤、光安定剤、電気絶縁性向上剤、防かび剤、シリコン系界面活性剤、有機酸の金属塩、有機酸から誘導したワックス類、金属酸化物、金属水酸化物、内部離型剤、補強剤、発泡剤等の添加剤を必要に応じて用いることができる。

10

#### 【0023】

触媒としては、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート（DOTDL）、トリエチルアミン、2-エチルヘキサノイック酸ビスマス、ジアザビスクロウンデセン、ジメチル錫ビス（イソオクチルグリコレート）、モノメチル錫トリス（イソオクチルグリコレート）、ジ（n-オクチル）錫S、S'-ビスイソオクチルメルカプトアセテート、ジ（n-オクチル）錫マレートポリマーが挙げられる。充填剤は、成形品の保形性向上のために添加されるものであり、ガラス繊維、タルク、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、粉末シリカなどが挙げられる。着色剤としては、酸化チタンなどの顔料と染料が挙げられる。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましく、具体的には、3-メチルー2,6-tert-ブチルーフェノール、テトラキス〔メチレン-3（3'，5'-ジ-tert-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（チバガイギー社製、イルガノックス1010）などが挙げられ、溶出物の点からはイルガノックス1010が好ましい。

20

また、これらの添加剤はポリイソシアネート成分にもポリオール成分にも配合することができるが、イソシアネート基に反応する添加剤もあるので、ポリオール成分側に配合するのが好ましい。

#### 【0024】

本発明の蓋用密封材を形成するにおけるポリウレタンエラストマーは、JISA硬度が10～70、引張り強さが1～40MPa、圧縮永久歪みが0.1～60%であることが好ましく、低硬度で無黄変のエラストマーである。

30

密封材としてJISA硬度が10より低い場合は、密封材が容器口部に食い込み過ぎて開栓が困難となりやすい。JISA硬度が70より高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となりやすい。

引張り強さが1MPaより低い場合は、密封材の力学強度が不足して蓋の開け閉めや容器の積圧により、密封材がちぎれて密封性能を損なう。引張り強さが40MPaより高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。

圧縮永久歪みが0.1%より小さい場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。圧縮永久歪みが60%より大きい場合は、容器内の減圧や容器の積圧により密封材がクリープ変形を起こし、最終的に密封材が容器口部に沿ってちぎれてしまう。

40

また、本発明における蓋用密封材に用いるポリウレタンエラストマーは、該ポリウレタンエラストマー1g当たり10mlの水で、120℃で30分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウムの消費量が30ppm以下のものであることが好ましい。

#### 【0025】

（蓋及びその製造）

本発明の蓋は、前述した特定のポリオール成分を用いて成るポリウレタンエラストマーから成る密封材を蓋殻体の内面に施して成るものであり、蓋殻体としては、これに限定され

50

ないが、アルミニウム或いはその合金の如き軽金属板や、スズ、ニッケル、クロム、アルミニウム、亜鉛等の少なくとも1種を表面にめっきしためっき鋼板や、その表面をクロム酸及び／又はリン酸等で化学処理乃至陰極電解処理した鋼板等の金属素材や、或いはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の各種プラスチックから成るものを挙げることができる。

蓋の形状は、ネジ付キャップ、ツイストオフキャップ、ピルファープルーフキャップ、王冠、ティアオフキャップ、その他公知の任意の形状を採用できる。

#### 【0026】

蓋の製造においては、蓋殻体の密封材を設けるべき天面内面に、予め本発明の密封材と接着性のある保護塗膜を形成しておくことが好ましい。

密封材の形成は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合物を蓋殻体天面の溝の内側にライニングし、150～240℃で20～200秒間反応させて、ポリウレタンエラストマー（密封材）を一体化成形させることにより行う。

密封材の蓋殻体への施用量はキャップの種類やサイズによっても相違するが、一般的にキャップ1個当たり0.3乃至10gの範囲にあることが適当である。本発明の蓋は、特に、アルコール分を含有する内容物に好適に使用することができる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定して解釈されるものではない。

以下の実施例において、「%」及び「部」は特に断りがない限り「重量%」及び「重量部」を意味する。

イソシアネート基含有量の測定はJIS K7301に、水酸基価の測定はJIS K1601に規定された方法に準拠して行った。

#### 【0028】

実施例に使用した原料について下記に示す。

コロネート2612：1，3-BG/HDIアダクト体、イソシアネート基含有量＝19.7%、平均官能基数＝2、日本ポリウレタン工業社製

PTG-1000SN：ポリテトラメチレングリコール、水酸基価＝112、平均官能基数＝2、保土谷化学工業社製

P-1010：アジペート系ポリエステルグリコール、水酸基価＝112、平均官能基数＝2、クラレ社製

F-510：アジペート系ポリエステルトリオール、水酸基価＝336、平均官能基数＝3、クラレ社製

EDP-300：N，N，N'，N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、旭電化社製

KS-1010A-1：ジ（n-オクチル）錫マレートポリマー、共同薬品社製

1，4-BG：1，4-ブタンジオール

TMP：トリメチロールプロパン

#### 【0029】

（実施例1～4、比較例1～4）

〔ポリウレタンエラストマーシートの製造と物性測定〕

表1に示す配合比にて、予め減圧脱法した各原料を充填タンクに仕込み、各タンクに充填されたポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、計量ポンプを介在させた定量吐出配合機にてエア巻き込みを生じさせないように混合した後、150℃で15分間反応させて、厚さ2mm、横200mm、縦150mmのポリウレタンシートを製造した。

このポリウレタンシートを各種条件で保存し、物性測定を行った。物性の測定はJIS K7312に従って実施した。

#### 【0030】

JIS A硬度は、シートを室温で1ヶ月保存後に実施した。実施例1～4の組成物では

10

20

30

40

50

1ヶ月保存後に於いても70以下の硬度を示し、柔軟性を保存できていたが、比較例1及び2の組成物では、硬度が上昇し、80を超える硬度となり、密封性能が損なわれることが予想される結果となった。また、比較例4の組成物では、当初より硬度が70を超え、柔軟性が不足する結果となった。

【0031】

次いで、ポリウレタンシートを40%エタノール水中で1ヶ月保存（室温保存）後、直ちに引張試験を実施し、抗張力（MPa）、伸び（%）、保存前後での抗張力保持率（%）を測定した。実施例1～4の組成物では40%エタノール水中浸漬保存後においても良好な抗張力（16～19MPa）及び伸び（280～350%）を示し、保存前後の抗張力保持率においても80%以上の優れた特性を示した。それに対して比較例3及び4の組成物では、40%エタノール水中浸漬保存後において、初期の50%を切る抗張力保持率であり、伸びも50～60%と低い値を示した。この物性低下の原因がポリウレタンの加水分解にあるのではなく、エタノール水による可塑化に起因していることは、一昼夜かけて乾燥させたポリウレタンシートの抗張力及び伸びが初期値に戻ることで確認している。

10

【0032】

〔ウレタンライナー配合物の調整、キャップ製造及び密封性試験〕

表1に配合比を示した各ポリウレタンに対し、充填剤・流動調整剤としてタルク20%、着色剤として酸化チタン1.5%、滑剤としてシリコン0.2%、及び発泡剤としてエクспанセル092DU120（エクспанセル社製）を適量配合したコンパウンドを調整、減圧脱法し、ライニング装置にて56mm径のアルミ製リンプルキャップ・シェルの外周シール部にライニングして、ピーク表面温度200℃、炉内通過時間40秒の条件で焼き付けることによって、リンプルキャップを作製した。発泡剤はライナーの比重が0.8になるように0.3～1.0%の量で調整して使用した。キャップ内面塗料としては、ポリエステル・イソシアヌレート硬化系塗料を使用した。

20

【0033】

日本酒用広口ガラス瓶に、10mlのヘッドスペースを残して、60℃にて40%エタノール水を充填し、前記リンプルキャップで密封した後、37℃で1週間倒立保存を行った。次いで、常温に戻し、倒立状態で、水平状態から角度10度傾けて、20cmの高さから水平面に落下させて耐落下衝撃密封性を評価した。実施例1～4の組成物を使用したものでは、耐落下衝撃密封性は良好であり、全数にて漏れなく減圧は保持されていた。一方、比較例1～4では、同様の試験で漏れが発生するものが生じ、耐落下衝撃密封性に劣る結果となった。特に比較例3及び4では、衝撃によりライナー（密封材）に亀裂が発生する形で漏れの発生が生じたものと考えられる。比較例1及び2は、ライナーの柔軟性不足が漏れ発生の主因であると考えられた。

30

表1に実施例1～4、及び比較例1～4の結果をまとめて示した。

【0034】

【表1】

実施例・比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリイソシアネート成分 コロネート2612	37	38	38	38	34	49	35	39.2
ポリテトラメチレンエーテルグリコール(A) PTG-1000SN	59.5	52.5	48.5	41.5	64.7	45.8	30.5	38.1
3官能以上のポリオール成分(B) F-510 EDP-300 TMP	3.5	6.5	6.5	6.5	1.3	3.1	4	10.3
2官能ポリエステルポリオール(C) P-1010	0	3	7	14			30.5	14.4
1,4-BG						2.1		
触媒 KS-1010A-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
(A):(B)	94.4:5.6	89:11	88.2:11.8	86.5:13.5	98:2	93.7:6.3	88.4:11.6	77.8:22.2
(A)100部当たりの(C)の部数	0	5.7	14.4	33.5	0	0	100	40
ポリイソシアネート:ポリオール	37:63	38:62	38:62	38:62	34:67	49:51	35:65	39.2:60.8
NCO量(mmol/g)/OH量(mmol/g)	1.13	1.02	1.07	1.07	1.00	1.00	1.01	1.01
1ヶ月後のJIS A硬度	65	60	61	59	82	85	58	76
40%エタノール水浸漬後の材料強度								
抗張力 MPa	19	19	18	16	23	21	5	8
伸び %	300	320	280	350	350	300	60	50
抗張力保持率 %	90	82	85	80	100	98	25	42
耐落下衝撃密封性	○	○	○	○	×	×	×	×

【0035】

【発明の効果】

本発明のポリイソシアネート成分及びポリオール成分より成る蓋用密封材によれば、ポリオール成分として、ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び3官能以上のポリオール、更に必要によりポリエステルポリオールから成る特定のポリオールの組み合わせを用いることにより、無黄変のポリウレタンエラストマーであると共に、アルコールや水を吸収しても可塑化することがなく、材料強度の低下を有効に防止することが可能になった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 青山 直揮

神奈川県平塚市長瀬 2-1-2 日本クラウンコルク株式会社平塚工場内

(72)発明者 小田嶋 慎次

神奈川県平塚市長瀬 2-1-2 日本クラウンコルク株式会社平塚工場内

F ターム(参考) 3E084 HA02 HC03

4J034 BA08 CA05 CB04 CB07 CC02 DA01 DB04 DF01 DF12 DF20

DG06 HA01 HA11 HC03 HC18 KA01 RA06 RA08